

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE ESPECIALLY FOR NONPOLAR SURFACE

Publication number: JP2003041223 (A)

Publication date: 2003-02-13

Inventor(s): HUSEMANN MARC; ZOELLNER STEPHAN +

Applicant(s): TESA AG +

Classification:


- **international:** **C09J7/02; C08F293/00; C09J153/00; C09J7/02; C08F293/00; C09J153/00;** (IPC1-7): C09J153/00; C09J7/02

- **European:** C08F293/00B; C09J153/00

Application number: JP20020172422 20020613

Priority number(s): DE20011029612 20010620

Also published as:

 EP1270700 (A2)
 EP1270700 (A3)
 EP1270700 (B1)
 US2003073767 (A1)
 US6723786 (B2)

[more >>](#)

Abstract of **JP 2003041223 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pressure-sensitive adhesive especially for the nonpolar surface which shows excellent adhesive strength to various substrates and has good adhesive force.

SOLUTION: The pressure-sensitive adhesive is based on a block copolymer which has at least one unit of units comprising three-successive polymer blocks selected alternately from the group consisting of polymer blocks P (A) and P (B) [wherein P (A) is a homopolymer block or a copolymer block available from component A containing at least two monomer A1 and A2 wherein the polymer block P (A) exhibits a softening temperature of -80 deg.C to 0 deg.C; at least one (A1) of monomers of the component A is an acrylic acid derivative or a methacrylic acid derivative represented by the general formula: CH₂ = CH(RI)(COORII) (I); (A2) is an acrylated monomer represented by the general formula: CH₂ = CH(RIII)(COORIV) (II); and P (B) is a homopolymer block or a copolymer block available from component B containing at least one monomer B1 wherein the polymer block (B) exhibits a softening temperature of 20 deg.C to 175 deg.C].



.....
 Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-41223

(P2003-41223A)

(43)公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード^{*}(参考)

C 0 9 J 153/00

C 0 9 J 153/00

4 J 0 0 4

7/02

7/02

Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2002-172422(P2002-172422)

(22)出願日 平成14年6月13日(2002.6.13)

(31)優先権主張番号 1 0 1 2 9 6 1 2 . 6

(32)優先日 平成13年6月20日(2001.6.20)

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 50123/327

テサ・アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ20253ハンプルク・クイックボルン

シュトラッセ24

(72)発明者 マルク・フゼマン

ドイツ・デー -22605ハンプルク・シュト

レーロウベーク48

(72)発明者 シュテファン・ツエルナー

ドイツ・デー -22043ハンプルク・オステ

ルカンブ11

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

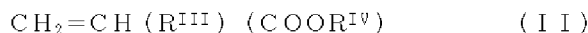
(54)【発明の名称】 特に非極性表面用の感圧接着剤

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 種々な基質に対しすぐれた接着強度を示し、良好な粘着力を有する、特に非極性表面用の感圧接着剤の提供。

【解決手段】 ブロック共重合体が基になった感圧接着剤であって、前記ブロック共重合体は、3連続重合体ブロックで構成されている単位を少なくとも1単位有し、前記3連続重合体ブロックは、重合体ブロックP(A)とP(B)

[ここで、



で表されるアクリレート化単量体であり、

— P(B)は、少なくとも1種の単量体B1を含有する成分Bから入手可能なホモ重合体または共重合体ブ

— P(A)は、少なくとも2種類の単量体A1、A2を含有する成分Aから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP

(A)は-80℃から0℃の軟化温度を示し、

— 前記成分Aの単量体の少なくとも一方(A1)は、一般式



で表されるアクリル酸誘導体もしくはメタアクリル酸誘導体であり、

(A2)は、一般式

ックを表し、ここで、この重合体ブロックP(B)は20℃から175℃の軟化温度を示す。]

の群から交互に選択されたブロックである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブロック共重合体が基になった感圧接着剤であって、前記ブロック共重合体が3連続重合体ブロックで構成されている単位を少なくとも1単位有していて前記3連続重合体ブロックが重合体ブロックP(A)とP(B)〔ここで、

— P(A)は、少なくとも2種類の単量体A1、A2を含有する成分Aから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP(A)は-80℃から0℃の軟化温度を示し、



〔式中、 $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$ または CH_3 であり、そして R^{IV} は、グリコール単位を少なくとも2単位有するオリゴマー状またはポリマー状のグリコールである〕で表されるアクリレート化単量体であり、

— P(B)は、少なくとも1種の単量体B1を含有する成分Bから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP(B)は20℃から175℃の軟化温度を示し、そして

— 前記重合体ブロックP(A)と前記重合体ブロックP(B)は均一には混和しない〕の群から交互に選択されたブロックである接着剤。

【請求項2】 請求項1記載の感圧接着剤を接着剤が与えられている接着テープ、特に非極性表面に接着させるための接着テープで用いる使用であって、前記接着剤を好適には溶融状態で支持体の片面もしくは両面に膜として付着させる使用。

【請求項3】 請求項1記載の感圧接着剤の製造方法であって、前記ブロック共重合体をトリチオカーボネート制御ラジカル重合で生成させることを含んで成る方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ブロック共重合体〔このブロック共重合体は、少なくとも、中央の重合体ブロックP(B)とこの中央の重合体ブロックP(B)を取り囲む2つの重合体ブロックP(A)で構成されている単位P(A)-P(B)-P(A)または中央の重合体ブロックP(A)とこの中央の重合体ブロックP(A)を取り囲む2つの重合体ブロックP(B)で構成されている単位P(B)-P(A)-P(B)を含んで成る〕が基になった感圧接着剤、この接着剤の使用およびこれらの製造方法に関する。

【0002】本産業では、感圧接着剤を製造する時に無溶媒被覆技術を用いて行うホットメルト方法(hot melt processes)の重要性が増大してきている。一般に、環境規制および費用の増大によってそのような接着剤を開発する方法の方向に向かっている。SIS(スチレン-イソプレン-スチレン共重合体)系の他に、アクリル系重合体(acrylic polymers)を溶融状態で重合体膜として支持体材料に塗布することが益々行われるようになってきている。更に、

— 前記成分Aの単量体の少なくとも一方(A1)は、一般式



〔式中、 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ または CH_3 であり、そして R^{II} は、置換されていないか或は置換されている炭素原子数が1から20の脂肪族の線状、分岐状もしくは環状飽和もしくは不飽和アルキル基である〕で表されるアクリル酸誘導体もしくはメタアクリル酸誘導体であり、

— 前記成分Aの単量体の少なくとも一方(A2)は、一般式



特殊な用途では、気体を放出する度合いが非常に低いことを特徴とする感圧接着テープが求められている。これは恐らくはホットメルト方法を用いることでのみ確保可能である、と言うのは、溶液を用いて塗布された通常の被膜は少量であっても必ず残存溶媒を含有するからである。

【0003】ホットメルト方法に切り替わってきている結果として今日まで用いられていた架橋機構の数種は不要になってきている。例えば、金属のキレート化合物または多官能ポリイソシアネート(これらは溶媒が基になった系で非常に普及している)を用いた熱架橋方法はもはや利用することができなくなるであろう。その結果として、今日では、ポリアクリレート系感圧接着剤に紫外光(UV)または電子ビーム(EB)を照射して架橋させることが強力に推し進められており、電子ビーム照射による架橋は電子ビーム硬化(EBEC)として知られている。

【0004】更に、再取り付け可能(repositoryable)な感圧接着テープの要求も増大してきている。このようなテープはいろいろな基質に付着させた時に引き剥がし力増加(peel increase)を示さない、即ちそれを数日間または数週間接着させた後でも接着強度には変化がなく、テープを基質から残留物なしに引き剥がすことができる。その場合、極性基質、例えば銅などに対する接着強度を下げかつ再取り付け性を確保する目的で非極性樹脂を添加することが最も一般的である。そのような方法を用いた時の望まれない副作用は、前記樹脂がしばしば感圧接着剤の中を移行することにある。

【0005】より最近の方法では感圧接着剤に微細粒子を使用している。この場合には熱にさらされると膨張して基質からより容易に引き剥がせるようにする熱膨張性微細粒子が用いられる〔米国特許第5,441,810A号〕。接着剤を引き剥がす前に温度を上昇させる必要があることが欠点である。

【0006】微細球粒子を用いるさらなる例が米国特許第5,746,625A号に示されている。この場合も又、再取り付け可能な感圧接着剤およびそのような添加剤が添加されている相当するテープが製造されてい

る。

【0007】米国特許第4,166,152 A号、米国特許第4,495,318 A号および米国特許第4,598,112 A号にも同様に接着剤として「再使用」可能な粘着性粒子が記述されている。

【0008】微細球粒子を含有させた接着剤全部に共通の欠点は、それらをホットメルト感圧接着剤として用いるのは不可能である点にある。ホットメルト方法では押出し加工手順で接着剤および粒子に高いせん断力がかかることから、結果として、粒子が加工中に壊れてしまう。

【0009】EP 0 707 604 A1では、ポリエチレン/ブチレンである巨大単量体 (macromonomers) をアクリレートとの共重合で用いている。その結果としてガラス転移温度が低い相が生成することで接着剤が非極性表面の上を流れることから、PE および PP に対する高い接着強度が確保される。追加的に、そのような接着剤は低い極性を有することから少なくとも極性基質に対して示す引き剥がし力増加が低いと述べられている。この記述された重合方法の1つの欠点は転化率が劣る点にある。その上、そのような感圧接着剤は架橋を必要とする、と言うのは、架橋させないと感圧接着テープの粘着力があまりにも低くなってしまからである。その上、そのようなポリアクリレートをホットメルトとして加工するのは非常に困難である、と言うのは、残存する単量体の分率が高いと濃縮工程に否定的な影響が生じかつそれが接着テープ内を移行すると長期の技術的特性に悪影響が生じ得るからである。

【0010】米国特許第5,614,586 A号および米国特許第5,674,275 A号には、エトキシ化 (ethoxylated) 共重合用単量体から調製可能な粘着性ヒドロゲルが記述されている。製造された材料は再取り付け可能であるが、感圧接着剤ではない。

【0011】米国特許第5,314,962 A号にはA-B-Aブロック共重合体が接着剤用弾性重合体として記述されており、これは、粘着力形成特徴 (cohesion-forming feature) としてアドメインの生成を示す。しかしながら、そのように選択された共重合用単量体を用いられている結果として所望の再取り付け可能な感圧接着剤を製造するのは不可能である。

【0012】EP 0 921 170 A1には、樹脂を添加して変性されたA-B-Aブロック共重合体が記述されている。この場合にも再び選択された共重合用単量体および添加された樹脂が原因で良好な再取り付け可能な感圧接着剤を達成するのは不可能である。

【0013】EP 0 408 429 A1およびEP 0 408 420 A1にもA-B-Aブロック共重合体が記述されているが、しかしながら、それらの合成はリビングアニオン重合で行われた。しかしなが

ら、そのような重合体にはアクリル酸部分が存在しないことから感圧接着剤として用いるには適さない、と言うのは、中央のブロックが示す内部粘着力 (internal cohesion) はあまりにも低いからである。アニオン重合であることから、追加的に、容易に脱プロトン化を受ける (readily deprotonated) 共重合用単量体、例えばヒドロキシル官能化 (hydroxyl-functionalized) もしくはエトキシ官能化アクリレートまたはメタアクリレートなどを用いるのも不可能である。

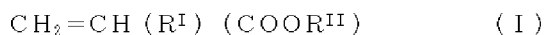
【0014】米国特許第6,069,205 A号では、ジブロックおよびトリブロック共重合体を原子移動重合で製造して接着剤として用いている。また、このような方法も感圧接着剤の製造で用いるには適さない、と言うのは、このような方法では重金属化合物が比較的多い触媒量で用いられており、それを抽出方法による厄介な操作で除去する必要があるからである。

【0015】EP 1 008 640 A1にアクリレート中央ブロックを含んで成るスチレンブロック共重合体が記述されているが、前記中央ブロックは普通のアクリル酸C₂からC₁₄アルキルから構成されたブロックである。共重合用単量体が限定されていることから、そのような方法もまた再取り付け可能な感圧接着剤の製造で用いるのは不可能である。その上、そのような重合体を生成させる時にもまた金属塩が用いられており (米国特許第6,069,205 A号と同様に)、それを感圧接着テープ用途で用いるには前記金属塩を除去する必要がある、再び厄介な操作を必要とする。

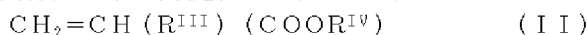
【0016】本発明の目的は、従来技術の欠点を持たないか或は欠点の度合いが僅かのみである、改良された、従って未架橋状態でも被覆可能で、いろいろな基質に対して一貫した接着強度を示し、ホットメルト接着剤として加工可能でありかつ良好な粘着力を示す感圧接着剤を提供することにある。

【0017】驚くべきことに、本目的は主請求項に示す如き本発明の感圧接着剤を用いて達成される。副請求項は本感圧接着剤の改良態様、その製造方法およびその使用に関する。

【0018】従って、本発明は、ブロック共重合体が基になった感圧接着剤を提供し、ここで、前記ブロック共重合体は、3連続重合体ブロック (three successive polymer blocks) で構成されている単位を少なくとも1単位有し、前記3連続重合体ブロックは、重合体ブロックP(A)とP(B) [ここで、— P(A)は、少なくとも2種類の単量体A1、A2を含有する成分Aから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP(A)は-80℃から0℃の軟化温度を示し、— 前記成分Aの単量体の少なくとも一方(A1)は、一般式



(式中、 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ または CH_3 であり、そして R^{II} は、置換されているか或は置換されていない炭素原子数が1から20の脂肪族の線状、分岐状もしくは環状飽和もしくは



(式中、 $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$ または CH_3 であり、そして R^{IV} は、グリコール単位を少なくとも2単位有するオリゴマー状またはポリマー状のグリコールである)で表されるアクリレート化単量体(acrylated monomer)であり、

— $\text{P}(\text{B})$ は、少なくとも1種の単量体B1を含有する成分Bから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロック $\text{P}(\text{B})$ は20℃から175℃の軟化温度を示し、そして

— 前記重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ と前記重合体ブロック $\text{P}(\text{B})$ は均一には混和しない]の群から交互に選択されたブロックである。

【0019】従って、本発明の感圧接着剤のブロック共重合体は、少なくとも、中央の重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ とこの中央の重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ を取り囲む2つの重合体ブロック $\text{P}(\text{B})$ で構成されている単位 $\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})$ を含んで成り、そして/または、これとは逆の構成単位、即ち、少なくとも、中央の重合体ブロック $\text{P}(\text{B})$ とこの中央の重合体ブロック $\text{P}(\text{B})$ を取り囲む2つの重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ で構成されている単位 $\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})$ を含んで成る[これらに上述した重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ および $\text{P}(\text{B})$ に関する条件を当てる]。

【0020】本発明の感圧接着剤のブロック共重合体は、非常に幅広く多様な構造で調製可能でありかつ有利に使用可能である。明らかに、重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ および $\text{P}(\text{B})$ の線状もしくは分岐状鎖(これは例えば一般構造 $[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n$ に相当する)、 $\text{P}(\text{A})$ と $\text{P}(\text{B})$ の星状重合体(これは例えば一般構造 $[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m$ Xまたは $[\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})]_n]_m$ Xまたは $[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_p]_q$ Xまたは一般構造 $[\text{P}(\text{A})-\text{P}(\text{B})]_n]_m\text{XL}_p$ または $[\text{P}(\text{B})-\text{P}(\text{A})]_n]_m\text{XL}_p$ (ここで、Lは異なる基を表し得る)に相当する)が参考になり得る。ここに挙げた構造は単に例を意図したものであり、いかなる限定をも意味するものでない。このような構造は、また、重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ および $\text{P}(\text{B})$ の全部がこの上に述べた定義を本質的に満足させるが指数n、m、pおよびqが単に個々の単位が複数存在することを意味するのみで化学的同定も構造的な同定も意味しない「非対称的」構造の全部を包含する。Lに関して、これは例えばポリ(メタ)アクリレートなどを表す基であることが好ましいが、これは本質的にブロック構造を持たない。それにはまた成分AまたはBのホモ重合体も含まれる。

は不飽和アルキル基である)で表されるアクリル酸誘導体もしくはメタアクリル酸誘導体であり、— 前記成分Aの単量体の少なくともともさらなる一方(A2)は、一般式

【0021】本発明の感圧接着剤の1つのさらなる進展では、官能基を含む少なくとも1種のビニル化合物を成分Aのさらなる単量体A3として用いる。

【0022】重合体ブロック $\text{P}(\text{A})$ を合成する時の成分Aが下記の組成を有するのが特に有利である：

- 単量体A1に相当するアクリル酸誘導体および/またはメタアクリル酸誘導体を25から97重量%、
- 単量体A2に相当するオリゴマー状もしくはポリマー状のグリコールを3から50重量%、
- 単量体A3に相当するビニル化合物を0から25重量%。

【0023】非常に有利な手順において成分Aで選択する単量体は、ブロック $\text{P}(\text{A})$ —が単独でか或は成分A—のさらなる単量体と組み合わせられた状態で示すガラス転移温度を0℃未満にまで下げるアクリル系および/またはビニル単量体である。

【0024】 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ または CH_3 でありそして基 R^{II} が置換されているか或は置換されていない炭素原子数が4から14、好適には4から9の脂肪族の線状、分岐状もしくは環状飽和もしくは不飽和アルキル基から成る群から選択される前記一般式(I)で記述される1種以上の化合物を単量体A1として用いるのが好適である。

【0025】単量体A1の好適な例はアクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ノニルおよびそれらの分岐状異性体、例えばアクリル酸2-エチルヘキシルなどである。更に、上述したアクリル酸エステルに相当するメタアクリル酸エステルもとりわけ単量体A1の好適な例である。追加的に、単量体A1として用いるに卓越した化合物はアクリル酸イソブチル、アクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸イソボルニルである。

【0026】アクリレート化および/またはメタアクリレート化ポリエチレンおよび/またはポリプロピレングリコールおよび/またはそれらの誘導体を単量体A2として用いるのが非常に好適である。このような単量体はグリコール単位を少なくとも2単位含有する。ポリエチレングリコールのアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのメタアクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールのアクリル酸エステルおよび/またはポリプロピレングリコールのメタアクリル酸エステルの使用が好適である。ここで挙げることができる非常に好適な市販例は下記の商標：Bisomer PPA 6(商標)、Bisomer PPA 5(商標)、Bisomer PEA 6(商標)[全部BP Chemic

als AG]を有する製品であり、仕様に関しては下

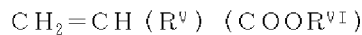
商標名 仕様

Bisomer PPA6 ポリプロピレングリコール(6モル)アクリレート

Bisomer PPA5 ポリプロピレングリコール(5モル)アクリレート

Bisomer PEA6 ポリエチレングリコール(6モル)アクリレート

ブロックP(A)を合成する時の単量体A3として、同様に、ブロックP(A) [単量体A2および/またはA3と組み合わされた状態を包含]のガラス転移温度を0℃未満にまで下げる単量体を用いるのが好適である。この上に述べた意味でビニル化合物は重合し得るビニログ(vinyllogous)二重結合を含むあらゆる単量体であり、特に二重結合が重合に適するように官能基で活性化されている単量体である。この意味で、また、(メタ)アクリレートをビニル単量体の群に分類分けす



[式中、 $\text{R}^{\text{VI}}=\text{H}$ または CH_3 である]で表されて不飽和アルキル基を基 R^{VI} 中に含有する(メタ)アクリル酸誘導体であってもよい。 R^{VI} に好適な基は、C-C二重結合を少なくとも1つ含む炭素原子数が3から14のアルキル基である。二重結合により変性されたアクリレートでは特にアクリル酸アリルおよびアクリル化シナメート(acrylated cinnamates)が有利である。

【0029】本発明の感圧接着剤の有利な1つの変形では、また、基- OR^{VI} が接着剤を架橋させる別の官能基を表すか或は接着剤を架橋させるさらなるおよび/または異なる官能基を1つ以上含んで成る一般式(III)で表されるアクリル系単量体を用いることも可能である。

【0030】その上、また非常に有利には、(ラジカル)重合中に反応を起こさないさらなる二重結合を有するビニル化合物を単量体A3として用いることも可能である。特に好適な例はイソプレンおよびブタジエンである。

【0031】単量体A3の好適な例には、更に、酢酸ビニル、アクリルアミド、少なくとも1つの二重結合により官能化されている(functionalized)光開始剤、アクリル酸テトラヒドロフル、ヒドロキシ官能化(メタ)アクリレート、カルボキシル官能化(メタ)アクリレート、アミンもしくはアミド官能化(メタ)アクリレート、およびまたビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、 α 位に芳香環系を含むビニル化合物および α 位に複素環系を含むビニル化合物、特に酢酸ビニル、ビニルホルムアミド、ビニルピリジン、エチルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびアクリロニトリルが含まれる。

【0032】また有利には、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、

記の表を参照のこと。

ることも可能である。

【0027】本発明の非常に有利な1つの態様では、成分Aの単量体の少なくとも1つ、特に単量体A3の少なくとも1つを、これがブロック共重合体の架橋反応、特に熱または放射線-化学架橋、非常に特別には紫外線または電子ビーム照射で誘発および/または補助される架橋で利用され得る官能基を1つ以上含むように選択する。

【0028】それらは、特に有利には、一般式(III)

アクリル酸、メタアクリル酸、アリルアルコール、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アクリル酸ベンゾイン、アクリル化ベンゾフェノン、アクリルアミドおよびメタアクリル酸グリセリジルを単量体A3として用いることも可能である。

【0033】本発明の感圧接着剤の別の非常に有利な態様では、熱エネルギーの影響下で架橋反応を起こし得る架橋性官能基を導入する。これに関連してヒドロキシル、カルボキシル、エポキシ、アミド、イソシアナトまたはアミノ基が非常に好適である。

【0034】成分Bの単量体化合物を、好適には、重合体ブロックP(B)と重合体ブロックP(A)が2相ドメイン構造を形成し得るように選択する。成分Bとして用いる化合物の有利な例はビニル芳香族、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸シクロヘキシルおよびメタアクリル酸イソボルニルである。特に成分Bの好適な例はメタアクリル酸メチルおよびスチレンである。

【0035】そのようなブロック共重合体が5000から600000g/モル、特に80000から450000g/モルの範囲の平均分子量 M_n (数平均)を有するのが本発明にとって特に有利であることを見いだした。

【0036】重合体ブロックP(B)の分率は好適にはブロック共重合体全体の10から60重量%、特に15から40重量%の範囲である。

【0037】本発明は、追加的に、本発明の感圧接着剤を製造する方法も提供し、この方法で、前記ブロック共重合体はトリチオカーボネート制御ラジカル重合で製造される。

【0038】しかしながら、本発明の感圧接着剤で用いるブロック共重合体を製造する時、また、原則として、成長制御(controlled-growth)ラジカル機構、例えばATRP(原子移動ラジカル重合)、またはニトロキサイド/TEMPO制御重合、またはより好適にはRAFT方法[迅速付加フラグメンテーション]

ン(rapid addition-fragmentation)連鎖移動]などに従って進行する如何なる重合も使用可能である。

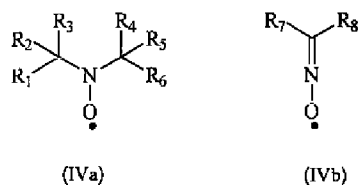
【0039】このような重合は有機溶媒の存在下か或は水の存在下か或は有機溶媒および/または水の混合物中でか或はさもなければ溶媒無しに実施可能である。溶媒の使用量をできるだけ少なくするのが好適である。重合時間は転化率および温度に応じて6から72時間の範囲である。

【0040】溶液重合の場合に用いる溶媒は、好適には、飽和カルボン酸のエステル(例えば酢酸エチル)、脂肪族炭化水素(例えばn-ヘキサンまたはn-ヘプタン)、ケトン(例えばアセトンまたはメチルエチルケトン)、特別な沸点を示すスピリット、芳香族溶媒(例えばトルエンまたはキシレン)、またはこのような溶媒の混合物である。重合を水性媒体または有機溶媒と水性溶媒の混合物中で行う場合には、乳化剤および重合用安定剤を添加するのが好適である。用いる重合開始剤はラジカルを生成する慣用の化合物、例えば過酸化物、アゾ化合物およびペルオキシ硫酸塩などである。また、開始剤の混合物の使用も卓越して適する。

【0041】ラジカルを安定にする目的でタイプ(IVa)または(IVb)のニトロキサイド:

【0042】

【化1】



【0043】[ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、互いに独立して、下記の化合物または原子を表す:

- i) ハライド、例えば塩素、臭素またはヨウ素、
- ii) 飽和、不飽和および芳香族であってもよい炭素原子数が1から20の線状、分岐状、環状および複素環式炭化水素、
- iii) エステル- COOR_9 、アルコキサイド- OR_{10} および/またはホスホネート- $\text{PO}(\text{OR}_{11})_2$ (ここで、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は群iiの基である)]を用いる。

【0044】化合物(IVa)または(IVb)はまた如何なる種類の重合体鎖に結合していてもよく、従って、それらを本ブロック共重合体を構成させる為のマクロラジカル(macroradicals)またはマクロ調節剤(macroregulators)として用いることも可能である。

【0045】重合を制御する調節剤として下記の種類の化合物を用いるのがより好適である:

- ・ 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシル(PROXYL)、3-カルバモイル-PROXYL、2, 2-ジメチル-4, 5-シクロヘキシル-PROXYL、3-オキソ-PROXYL、3-ヒドロキシイミン-PROXYL、3-アミノメチル-PROXYL、3-メトキシ-PROXYL、3-ト-ブチル-PROXYL、3, 4-ジ-ト-ブチル-PROXYL、
- ・ 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)、4-ベンゾイルオキシ-TEMPO、4-メトキシ-TEMPO、4-クロロ-TEMPO、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-オキソ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシル、2, 2, 6-トリメチル-6-エチル-1-ピペリジニルオキシル、
- ・ N-ト-ブチル 1-フェニル-2-メチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-ト-ブチル 1-(2-ナフチル)-2-メチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-ト-ブチル 1-ジエチルホスホノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-ト-ブチル 1-ジベンジルホスホノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキサイド、
- ・ N-(1-フェニル-2-メチルプロピル) 1-ジエチルホスホノ-1-メチルエチルニトロキサイド、
- ・ ジ-ト-ブチルニトロキサイド、
- ・ ジフェニルニトロキサイド、
- ・ ト-ブチル ト-アミルニトロキサイド。

【0046】さらなる制御重合方法として原子移動ラジカル重合(ATRP)を用い、このような重合では、好適には、一官能性もしくは二官能性の第二級もしくは第三級ハロゲン化物を開始剤として用いそしてこのようなハロゲン化物1種または2種以上はCu、Ni、Fe、Pd、Pt、Ru、Os、Rh、Co、Ir、Cu、AgまたはAuの錯体を用いて引抜かれる(abstracted)[EP 0824 111 A1、EP 0 826 698 A1、EP 0 824 110 A1、EP 0 841 346 A1、EP 0 850 957 A1]。更にATRPの種々な可能性が資料である米国特許第5, 945, 491 A号、米国特許第5, 854, 364 A号および米国特許第5, 789, 487 A号にも記述されている。

【0047】本発明のブロック共重合体の調製をまたアニオン重合で行うことも可能である。この場合に用いる反応媒体には好適には不活性溶媒、例えば脂肪族および環状脂肪族炭化水素、または芳香族炭化水素などが含まれる。リビング重合体は一般に構造 $\text{P}(\text{B})-\text{M}$ [ここで、Mは元素周期律表のI族の金属、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムなどである]で表される。このような重合体の分子量は開始剤と単量体の比率で決定

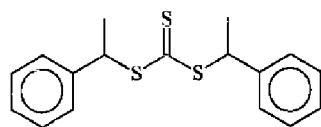
される。ブロック構造を構成する目的で、ブロックP (A) 用の単量体を添加した後、ブロックP (B) 用の単量体1種または2種以上を添加することで重合体ブロックP (B) - P (A) - P (B) が生成するようにする。別法として、適切な二官能化合物を用いてP (B) - P (A) - Mをカップリングさせることも可能である。このようにして、また、星状ブロック共重合体[P (B) - P (A)]_nXおよびまたブロック共重合体P (A) - P (B) - P (A)を得ることも可能である。適切な重合開始剤の例には、ここに挙げる重合開始剤が決して不必要な限定を構成することを望むものでないが、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、2-ナフチルリチウム、シクロヘキシルリチウムおよびオクチルリチウムが含まれる。

【0048】更に、また、二官能開始剤、例えば1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 4-ジリチオブタンまたは1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 4-ジリチオイソブタンなどを用いることも可能である。また、共開始剤(coinitiators)を用いることも可能である。適切な共開始剤の例には、ハロゲン化リチウム、アルカリ金属のアルコキサイドおよびアルキルアルミニウム化合物が含まれる。

【0049】非常に好適な変法としてRAFT方法[可逆付加断片化転移移動(reversible addition-fragmentation)連鎖移動]を実施する。このような方法は資料であるWO 98/01478 A1およびWO 99/31144 A1に詳述されている。ブロック共重合体を生成させる時にはトリチオカーボネート[Macromolecules 2000, 33, 243-245]が特に有利に適切であり、この場合には、1番目の段階で末端ブロックBの単量体を重合させそして2番目の段階で中央ブロックA用の単量体を重合させる。末端ブロックの重合が終わった時点で反応を停止させそして再び開始させてもよい。また、反応を中断しないで重合を連続的に実施することも可能である。非常に有利な1つの変法では、トリチオカーボネート(V)：

【0050】

【化2】



(V)

【0051】を重合で用いる。

【0052】本発明の感圧接着剤の製造方法では、好適には濃縮用押出し加工機(concentrative extruder)を減圧下で用いて溶媒を除去する。これを例えば単軸押出し加工機または二軸押出し加工機を用いて行ない、溶媒を優先的に留出させる。有利には、同方向回転または反対方向回転様式で作動する二軸押出し加工機を用いてもよい。

【0053】有利なさらなる進展では、本発明の感圧接着剤に樹脂を50重量%以下、特に20から40重量%添加する。用いる樹脂の例にはテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、C₅および/またはC₉炭化水素樹脂、ピネン樹脂、インデン樹脂および/またはロジンが含まれ、これらは単独または互いに組み合わせて使用可能である。原則として、相当するポリアクリレート中央ブロックP (A)と混和し得る如何なる樹脂も使用可能であるが、特に、脂肪族、芳香族およびアルキル芳香族炭化水素樹脂、純粋な単量体が基になった炭化水素樹脂、水素化炭化水素樹脂、官能化炭化水素樹脂および天然樹脂の全部を挙げることができる。

【0054】好適な手順では、更に、添加剤、特に架橋剤、老化抑制剤、光安定剤、オゾン保護剤、脂肪酸、可塑剤、核形成剤、発泡剤(expandants)、促進剤および/または充填材(例えばカーボンブラック、TiO₂、ガラスまたは他の材料の固体状もしくは中空球)を添加することも可能である。

【0055】化学的架橋で用いるに適している本感圧接着剤と混和し得る適切な架橋剤には、好適には、金属のキレート化合物、多官能イソシアネート、多官能アミンまたは多官能アルコールが含まれる。更に、架橋を化学放射線で誘発または促進させる場合には、また有利にはとりわけ多官能アクリレートを架橋剤として用いることも可能である。

【0056】本感圧接着剤を紫外線で架橋させる場合には、架橋を促進および/または開始させる紫外光開始剤を基質としてのブロック共重合体に添加する。使用が非常に好ましい有用な光開始剤には、ベンゾインエーテル、例えばベンゾインメチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルなど、置換アセトフェノン、例えば2, 2-ジエトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン、ジメトキシヒドロキシアセトフェノンなど、置換アルファケトール、例えば2-メトキシ-2-ヒドロキシプロピオフェノンなど、芳香族スルホニルクロライド、例えば2-ナフチルスルホニルクロライドなど、そして光活性オキシム、例えば1-フェニル-1, 2-プロパンジオン2-(O-エトキシカルボニル)オキシムなどが含まれる。

【0057】本発明の方法が特に例えば接着テープを製造する時に有利になるさらなる進展は、(ブレンドされ或はブレンドされていない)感圧接着剤のさらなる加工を溶融状態で行う場合に明白になり、この場合にはそれを特に支持体に塗布する。

【0058】これに関連して用いるに適した支持体材料には、例えば、技術者に良く知られている慣用の材料、

例えばフィルム（ポリエステル、PET、PE、PP、BOPP、PVC）、ウェブ（webs）、発泡体、織物およびスクリッドフィルム（scrimed films）など、そしてまた剥離紙（グラシン、HDP E、LDPE）が含まれる。

【0059】本感圧接着剤を製造しかつさらなる処理を行った後、有利には、これを架橋させる。好適には、慣用の商業的高もしくは中圧の水銀ランプを例えば80から240W/cmの出力で用いて、それを約200から400nmの波長範囲の紫外線に短時間さらすか、或は約70から140℃の温度範囲内の熱エネルギーを用いるか或はイオン化放射線、例えば電子ビームによる硬化などを用いて、架橋を起こさせる。

【0060】紫外線による架橋では、ランプの出力をベ

使用した市販化学品	
物質	販売
Vazo 67	DuPont
Regalite R91	Hercules
Bisomer PPA6	BP Chemicals
Bisomer PEA6	BP Chemicals

試験方法

せん断強度（試験TA）

幅が13mmの接着テープ片を清浄で滑らかな鋼表面に付着させた。付着させた面積の寸法は20mm×13mm（長さ×幅）であった。その後、下記の手順を実施した：室温で1kgの重りを前記接着テープに固定しそしてこの重りが落下するまでの時間を記録した。

【0063】この記録するせん断接着時間（shear adhesion times）を各々分で記録し、これは3回行った測定の平均に相当する。

180° 接着強度試験（試験TB1、TB2）

ポリエステル層に付着させた幅が20mmのアクリル系感圧接着剤片を今度は鋼（TB1）またはPE（TB2）プレートに付着させた。2kgの重りを用いて前記感圧接着剤片を前記基質の上に2回下方に押し付けた。その後直ちに前記接着テープを前記基質から180°の角度で300mm/分の速度で引き剥がした。全ての測定を制御された気候（controlled-climate）条件下室温で実施した。結果をN/cmで報告し、これは3回行った測定の前記平均である。

引き剥がし力増加（試験TC1、TC2）

ポリエステル層に付着させた幅が20mmのアクリル系感圧接着剤片を今度は鋼（TC1）またはPE（TC2）プレートに付着させた。2kgの重りを用いて前記

ルトの速度に適合させるか或は移動速度が遅い場合にはそれが熱にさらされる度合を低くする目的で前記ベルトを部分的に遮光するのが適切であり得る。露光時間は当該放射線源のモデルおよび出力に依存する。

【0061】従って、本発明では、最後に、この上に記述した如き感圧接着剤を感圧接着剤が与えられている接着テープ、特に非極性表面に接着させる接着テープで用いることも提供し、ここでは、本アクリル系（acrylic）接着剤を好適には溶融状態で支持体の片面または両面に膜として付着させる。

【0062】

【実施例】以下に示す実施例の目的は本発明を説明することであり、決してそれに不必要な制限を受けることを望むものではない。

化学組成

2, 2'-アゾビス(2-エチルプロピオニトリル)

完全水素化炭化水素樹脂

$M_n = 500$ g/モル、

多分散度=1.4

軟化範囲：85-91℃

ポリプロピレングリコール(6モル)

アクリレート

ポリエチレングリコール(6モル)

アクリレート

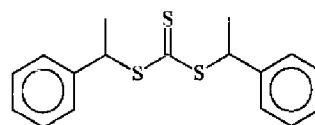
感圧接着剤片を前記基質の上に2回下方に押し付けた。

72時間接着させた後、前記接着テープを前記基質から180°の角度で300mm/分の速度で引き剥がした。全ての測定を制御された気候条件下室温で実施した。結果をN/cmで報告し、これは3回行った測定の平均である。

トリチオカーボネートの調製：調節剤として下記の下記のトリチオカーボネート（V）の調製をMacromolecules 2000、33、243-245およびSynth. Commun. 1988、18、1531-1536に従って行った。

【0064】

【化3】



(V)

【0065】重合手順

トリチオカーボネート官能化ポリスチレン（VI）：500mlのSchlenk容器にスチレンを400mlおよびトリチオカーボネート（V）を3.47g（0.01172モル）仕込んで、この容器に脱気を3回行っ

た後、重合をアルゴン下で実施した。120℃に加熱して反応を開始させそしてVazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g加え、撹拌を行いながら重合を48時間実施した。生成物を単離する為、このバッチ (batch) をRTに冷却し、重合体を1000mlのジクロロメタンに溶解させた後、激しく撹拌しながら7.5リットルのメタノールから沈澱させた。この沈澱物をフリットで濾別した後、GPCで分析した ($M_n=22400$ 、 $M_w/M_n=1.51$)。

トリチオカーボネート官能化ポリスチレン (VII) : 750mlのSchlenk容器にスチレンを500mlおよびトリチオカーボネート (V) を3.47g (0.01172mol) 仕込んで、この容器の脱気を3回行った後、重合をアルゴン下で実施した。これを120℃に加熱して反応を開始させて48時間撹拌しながら重合を行った。生成物を単離する為、このバッチをRTに冷却し、重合体を1000mlのジクロロメタンに溶解させた後、激しく撹拌しながら7.5リットルのメタノールから沈澱させた。この沈澱物をフリットで濾別した後、GPCで分析した ($M_n=29100$ 、 $M_w/M_n=1.26$)。

【0066】実施例1：ラジカル重合用の慣用の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (VI) を32g、アクリル酸2-エチルヘキシルを400g、BisomerPPA 6 (商標) (BP Chemicals) を76g、アクリル酸を4gおよびVazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g仕込んだ。アルゴンを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを撹拌しながら70℃に加熱した。4時間後、アセトン/イソプロパノール (97:3) を200g用いて希釈を行い、5時間後、Vazo 67 (商標) を0.12g用いて再開始を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。

【0067】単離では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体を真空/乾燥キャビネットに入れて溶媒混合物を除去した後、スロットダイスを用いてそれを溶融状態で厚みが23μmのSaran下塗りPET支持体に50g/m²の塗布率で被覆した。次に、この生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従う試験を行った。

【0068】実施例2

ラジカル重合用の慣用の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (VI) を32g、アクリル酸2-エチルヘキシルを440g、BisomerPPA 6 (商標) (BP Chemicals) を36g、アクリル酸を4gおよびVazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g仕込んだ。アルゴンを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを撹拌しながら70℃に加熱した。4時間後、アセトン/イソプロパノール (97:3) を200g用いて希釈を行い、5時

間後、Vazo 67 (商標) を0.12g用いて再開始を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。

【0069】単離では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体を真空/乾燥キャビネットに入れて溶媒混合物を除去した後、スロットダイスを用いてそれを溶融状態で厚みが23μmのSaran下塗りPET支持体に50g/m²の塗布率で被覆した。次に、この生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従う試験を行った。

【0070】実施例3：ラジカル重合用の慣用の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (VI) を32g、アクリル酸2-エチルヘキシルを360g、BisomerPPA 6 (商標) (BP Chemicals) を116g、アクリル酸を4gおよびVazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g仕込んだ。アルゴンを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを撹拌しながら70℃に加熱した。4時間後、アセトン/イソプロパノール (97:3) を200g用いて希釈を実施し、5時間後、Vazo 67 (商標) を0.12g用いて再開始を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。

【0071】単離では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体を真空/乾燥キャビネットに入れて溶媒混合物を除去した後、スロットダイスを用いてそれを溶融状態で厚みが23μmのSaran下塗りPET支持体に50g/m²の塗布率で被覆した。次に、この生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従う試験を行った。

【0072】実施例4：ラジカル重合用の慣用の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (VII) を32g、アクリル酸n-ブチルを340g、アクリル酸を4g、BisomerPPA 6 (商標) (BP Chemicals) を40g、およびアゾイソブチロニトリル (AIBN) を0.12g仕込んだ。アルゴンを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを撹拌しながら60℃に加熱し、2時間後、Vazo 67 (商標) を0.12g用いて再開始を実施し、6時間後、アセトン/イソプロパノール (97:3) を150g用いて希釈を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。単離では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体を真空/乾燥キャビネットに入れて溶媒混合物を除去した後、スロットダイスを用いてそれを溶融状態で厚みが23μmのSaran下塗りPET支持体に50g/m²の塗布率で被覆した。次に、この生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従う試験を行った。

【0073】実施例5：ラジカル重合用の慣用の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン (VII) を32g、アクリル酸n-ブチルを340g、アクリル酸を4g、BisomerPEA 6 (商標) (BP

Chemicals)を40g、およびアゾイソブチロニトリル(AIBN)を0.12g仕込んだ。アルゴンを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを攪拌しながら60℃に加熱し、2時間後、Vazoo 67(商標)を0.12g用いて再開始を実施し、6時間後、アセトン/イソプロパノール(97:3)を150g用いて希釈を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。単離では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体を真空/乾燥キャビネットに入れて溶媒混合物を除去した後、スロットダイスを用いてそれを溶融状態で厚みが23 μ mのSaran下塗りPET支持体に50g/m²の塗布率で被覆した。次に、この生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従う試験を行った。

【0074】実施例6

実施例5の手順を繰り返した。被覆後、EBC装置を200kVの加速電圧で用いて前記感圧接着テープに10kGyで照射を行い架橋を起こさせた。次に、その生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従って試験を行った。

【0075】実施例7：ラジカル重合用の慣用の反応槽にトリチオカーボネート官能化ポリスチレン(VII)を32g、アクリル酸n-ブチルを300g、アクリル酸を4g、Bisomer PPA 6(商標)(BP Chemicals)を80g、およびアゾイソブチロニトリル(AIBN)を0.12g仕込んだ。アルゴンを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを攪拌しながら60℃に加熱し、2時間後、Vazoo 67(商標)を0.12g用いて再開始を実施し、6時間後、アセトン/イソプロパノール(97:3)を150g用いて希釈を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。単離では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体を溶液の状態で厚みが23 μ mのSaran下塗りPET支持体に50g/m²の塗布率で被覆した後、この見本を乾燥オープンに入れて120℃で

10分間乾燥させた。次に、この生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従う試験を行った。

【0076】実施例8：ラジカル重合用の慣用の反応槽にトリチオカーボネート(V)を1.8g、アクリル酸2-エチルヘキシルを440g、Bisomer PPA 6(商標)(BP Chemicals)を36g、アクリル酸を4gおよびアセトンを250g仕込んで、この容器の脱気を3回行った後、重合をアルゴン下で実施した。この反応混合物を80℃に加熱しかつVazoo 67(商標)(DuPont)を0.2g添加することで重合を開始させ、そして4時間の反応時間後、Vazoo 67(商標)(DuPont)を更に0.2g加えることで開始を繰り返した。攪拌を行いながら48時間後に重合を停止させて重合体を室温に冷却した。次に、これを真空乾燥キャビネットに入れて溶媒を除去し、200gのトルエンと75gのストレンで取り上げた後、通常の反応槽に入れて重合を再び開始させた。この目的で、前記容器の脱気を再度3回行った後にそれをアルゴンで満たした。これを115℃に加熱しかつVazoo 67(商標)(DuPont)を0.1g添加することで重合を開始させた。更に3時間および6時間後、各場合ともVazoo 67(商標)(DuPont)を0.1g用いて再開始を実施した。48時間の反応時間後、室温に冷却することにより重合を停止させた。生成したブロック共重合体を溶液の状態で厚みが23 μ mのSaran下塗りPET支持体に50g/m²の塗布率で被覆した後、この見本を乾燥オープンに入れて120℃で10分間乾燥させた。次に、この生成物に方法TA、TB1、TB2、TC1およびTC2に従う試験を行った。

結果

前記実施例1から8の技術的特性を下記の表に挙げる。

【0077】

【表1】

実施例	表1					引き剥がし力増加 銅[%]	引き剥がし力増加 PE[%]
	SAT RT/TA [min]	BS/TB1 [N/cm]	BS/TB2 [N/cm]	BS/TC1 [N/cm]	BS/TC2 [N/cm]		
1	+10 000	3.0	0.8	3.1	0.9	+3.3	+12.5
2	+10 000	3.8	0.9	4.2	1.1	+10.5	+22.2
3	+10 000	2.7	0.6	2.7	0.7	0	+16.7
4	+10 000	3.8	0.9	3.8	1.0	+5.6	+11.1
5	+10 000	3.5	0.8	3.7	1.0	+5.7	+25
6	+10 000	2.0	0.4	2.2	0.4	+10	0
7	+10 000	3.2	0.6	3.3	0.6	+3.1	0
8	3480	2.5	0.5	2.9	0.6	+16	+20

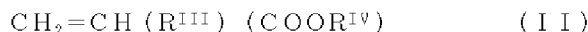
SAT: せん断接着時間(分)
BS: 接着強度(N/cm)
B1: 銅に対して直後
B2: よりエチレンに対して直後
C1: 銅に対して72時間後
C2: よりエチレンに対して72時間後

【0078】引き剥がし力増加: 「直後」の値を基準に

して72時間後に増加したパーセント実施例1から3

は、Bisomer PPA 6 (商標) を共重合用単量体として異なる分率で含有し、熔融状態で被覆したポリスチレンブロック共重合体を示している。このような接着剤はエトキシ化側鎖を有する結果として、全部、銅およびポリエチレンの両方に対して低い引き剥がし力増加を示す。追加的に、このような接着剤は本発明に従う組成を有する結果として高いせん断強度を示す。実施例4から7は平均分子量(数平均)が比較的高いポリスチレンブロック共重合体であり、これも同様にBisomer PPA 6 (商標) またはPEA6 (商標) を異なる分率で含有している。実施例6には追加的に10 kGyのEBを用いた架橋を行い、その結果接着強度のレベルは更に低下したが引き剥がし力の増加は悪化しなかった。実施例7は、溶液の状態で塗布したブロック共重合体もまた本発明に従う組成を有する結果として低い引き剥がし力増加を示すことを実証している。実施例8はP(A)-P(B)-P(A)型の逆ブロック共重合体であり、これも同様に低い引き剥がし力増加を示す。

【0079】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。



(式中、 $\text{R}^{\text{III}}=\text{H}$ または CH_3 であり、そして R^{IV} は、グリコール単位を少なくとも2単位有するオリゴマー状またはポリマー状のグリコールである)で表されるアクリレート化単量体であり、

— P(B)は、少なくとも1種の単量体B1を含有する成分Bから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP(B)は20℃から175℃の軟化温度を示し、そして

— 前記重合体ブロックP(A)と前記重合体ブロックP(B)は均一には混和しない]の群から交互に選択されたブロックである接着剤。

【0081】2. 官能基を含む少なくとも1種のビニル化合物が成分Aの単量体A3として用いられている第1項記載の接着剤。

【0082】3. 成分Aが下記の組成:

— 単量体A1に相当するアクリル酸誘導体および/またはメタアクリル酸誘導体を25から97重量%、

— 単量体A2に相当するオリゴマー状もしくはポリマー状のグリコールを3から50重量%、

— 単量体A3に相当するビニル化合物を0から25重量%、を有する前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0083】4. 前記単量体A1で選択した基 R^{I} が置換されているか或は置換されていない炭素原子数が4から14の脂肪族の線状、分岐状もしくは環状飽和もしくは不飽和アルキル基である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0084】5. ポリエチレングリコールのアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのメタアクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールのアクリル酸エス

【0080】1. ブロック共重合体が基になった感圧接着剤であって、前記ブロック共重合体が3連続重合体ブロックで構成されている単位を少なくとも1単位有していて前記3連続重合体ブロックが重合体ブロックP(A)とP(B) [ここで、

— P(A)は、少なくとも2種類の単量体A1、A2を含有する成分Aから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP(A)は-80℃から0℃の軟化温度を示し、

— 前記成分Aの単量体の少なくとも一方(A1)は、一般式



(式中、 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ または CH_3 であり、そして R^{II} は、置換されているか或は置換されていない炭素原子数が1から20の脂肪族の線状、分岐状もしくは環状飽和もしくは不飽和アルキル基である)で表されるアクリル酸誘導体もしくはメタアクリル酸誘導体であり、

— 前記成分Aの単量体の少なくともさらなる一方(A2)は、一般式

テルおよび/またはポリプロピレングリコールのメタアクリル酸エステルが単量体A2として選択されている前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0085】6. 成分Aの単量体の少なくとも一方が前記ブロック共重合体の架橋反応、特に熱または放射線—化学架橋、そして非常に特別には紫外線または電子ビーム照射で誘発および/または補助される架橋で利用され得る官能基を1つ以上含むように選択された単量体である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0086】7. 成分Aの単量体の少なくとも一方がラジカル重合中に反応しない二重結合を少なくとも1つ含むアクリル誘導体の群から選択された単量体である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0087】8. 成分Bが重合体ブロックP(B)が共重合体ブロックP(A)と2相ドメイン構造を形成し得るように選択された成分である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0088】9. 前記ブロック共重合体が5000から600000 g/モル、特に80000から450000 g/モルの範囲の平均分子量(数平均)を有する前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0089】10. 前記重合体ブロックP(B)の分率がブロック共重合体全体の10から60重量%、特に15から40重量%の範囲である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0090】11. 樹脂が50重量%以下、特に20から40重量%添加されておりそして/または添加剤、特に架橋剤、老化抑制剤、光安定剤、オゾン保護剤、脂肪酸、可塑剤、核形成剤、発泡剤、促進剤および/また

は充填材が添加されている前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0091】12. 前項の少なくとも1項記載の感圧接着剤を接着剤が与えられている接着テープ、特に非極性表面に接着させるための接着テープで用いる使用であって、前記接着剤を好適には熔融状態で支持体の片面も

しくは両面に膜として付着させる使用。

【0092】13. 前項の少なくとも1項記載の感圧接着剤の製造方法であって、前記ブロック共重合体をトリチオカーボネート制御したラジカル重合で生成させることを含んで成る方法。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA10 AB01
4J040 DF021 DM001 JA09 JB09



US006723786B2

(12) **United States Patent**
Husemann et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,723,786 B2**
 (45) **Date of Patent:** **Apr. 20, 2004**

(54) **PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE,
 PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES**

(75) Inventors: **Marc Husemann**, Hamburg (DE);
Stephan Zöllner, Hamburg (DE)

(73) Assignee: **tesa AG**, Hamburg (DE)

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
 patent is extended or adjusted under 35
 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **10/123,625**

(22) Filed: **Apr. 16, 2002**

(65) **Prior Publication Data**

US 2003/0073767 A1 Apr. 17, 2003

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jun. 20, 2001 (DE) 101 29 612

(51) **Int. Cl.⁷** **C08F 287/00**

(52) **U.S. Cl.** **524/560**; 524/563; 524/570;
 526/318.4; 526/320; 526/326; 525/94; 156/275.5

(58) **Field of Search** 524/560, 563,
 524/570; 526/318.4, 320, 326; 525/94;
 156/275.5

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

6,432,475 B1 * 8/2002 Yamamoto et al. 427/208.4
 6,440,519 B1 * 8/2002 Takase et al. 428/65.2

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

DE	100 08 842 C1	2/2000	C08J/3/24
EP	0 651 013 B1	5/1995	C08L/51/00
EP	0 822 967 B1	2/1998	C09J/151/06
EP	0 921 170 A1	6/1999	C09J/153/00

WO WO 95/02003 1/1995 C08F/290/04

OTHER PUBLICATIONS

Specification—U.S. Ser. No. 09/769,209, filed Jan. 25, 2001
 (English language counterpart to DE 100 08 842 C10).
 English language Abstract for EP 0 921 170.

* cited by examiner

Primary Examiner—David W. Wu

Assistant Examiner—Satya Sastri

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Norris McLaughlin &
 Marcus

(57) **ABSTRACT**

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers,
 said block copolymers having at least one unit composed of
 three successive polymer blocks comprising alternating
 polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) has a softening temperature of from -80° C. to 0° C.,
 and is comprised of

at least one acrylic or methacrylic acid derivative of the
 general formula



and

at least one acrylated monomer of the general formula



P(B) represents a homopolymer or copolymer block hav-
 ing a softening temperature of from 20° C. to 175° C.,
 and

the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously
 miscible with each other.

17 Claims, No Drawings

PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE, PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES

The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers, said block copolymers comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A), composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) surrounding the middle polymer block P(B), or the unit P(B)-P(A)-P(B), composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) surrounding the middle polymer block P(A), to the use of such adhesives, and to a process for preparing them.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In industry, hotmelt processes operating with solventless coating technology are of growing importance in the preparation of pressure sensitive adhesives. In general, environmental regulations and increasing costs are forcing forward the development process of such adhesives. Besides SIS (styrene-isoprene-styrene copolymers) systems, acrylic polymers are increasingly being applied from the melt as a polymer film to backing materials. Moreover, for specialty applications, pressure sensitive adhesive tapes which feature very low outgassing are needed. This is something which can be ensured only by means of hotmelt processes, since conventional coatings applied from solution always still contain small fractions of residual solvent.

As a result of the changeover to hotmelt processes, some of the crosslinking mechanisms employed to date are becoming redundant. For example, thermal crosslinking processes using metal chelates or polyfunctional isocyanates, which are very popular with the solvent-based systems, can no longer be employed. As a result, the crosslinking of polyacrylate pressure sensitive adhesives by irradiation with ultraviolet light (UV) or with electron beams (EB), the latter being known as electron beam curing (EBC), is being strongly promoted at the present time.

Furthermore, there is an increasing demand for repositionable pressure sensitive adhesive tapes. These tapes show no peel increase on a variety of substrates; that is, even after being bonded for several days or weeks, there is no change in the bond strength and the tapes can be removed from the substrate without residue.

In order, then, to lower the bond strengths to polar substrates, such as steel, for example, and to ensure repositionability, it is very common to add apolar resins. An unwanted side effect of this method is often the migration of the resins within the pressure sensitive adhesive.

More recent methods use microparticles in the pressure sensitive adhesives. In this case, heat-expandable microparticles [U.S. Pat. No. 5,441,810 A] are used which following temperature exposure expand and permit easier removal from the substrate. The temperature increase required before the adhesive is removed is a disadvantage.

Further examples of the use of microspherical particles are given in U.S. Pat. No. 5,746,625 A. Here again, repositionable pressure sensitive adhesives and corresponding tapes with the addition of these additives are produced.

U.S. Pat. Nos. 4,166,152 A, 4,495,318 A, and 4,598,112 A likewise describe tacky particles which can be "reused" as adhesives.

A disadvantage common to all adhesives containing microspherical particles is that they cannot be used as hotmelt pressure sensitive adhesives. Since in the hotmelt process high shear forces are exerted by the extrusion procedure on the adhesive and on the particles, with the consequence that the particles are destroyed in the course of processing.

EP 0 707 604 A1 uses polyethylene/butylene macromonomers for copolymerization with acrylates. As a result, phases

are formed which have a low glass transition temperature, which in turn allow the adhesives to flow on apolar surfaces, and which therefore ensure high bond strengths to PE and PP.

Additionally, these adhesives, owing to their low polarity, are said to possess a low peel increase at least on polar substrates. A disadvantage is the poor conversion of the polymerization process described. Moreover, these pressure sensitive adhesives require crosslinking, since otherwise the cohesion of the pressure sensitive adhesive tapes becomes too low. Moreover, it is very difficult to process these polyacrylates as hotmelts, since the high residual monomer fractions impact negatively on the concentration process, and migration in the adhesive tape can adversely affect the long-term technological properties.

U.S. Pat. Nos. 5,614,586 A and 5,674,275 A describe tacky hydrogels which can be prepared from ethoxylated comonomers. The materials produced are repositionable, but are not pressure sensitive adhesives.

U.S. Pat. No. 5,314,962 A describes A-B-A block copolymers as elastomers for adhesives, which possess A domain formation as their cohesion-forming feature. As a result of the selection of the comonomers used, however, desired repositionable pressure sensitive adhesives cannot be produced.

EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which have been modified with additions of resin. Here again, owing to the selection of the comonomers and added resins, pressure sensitive adhesives with good repositionability cannot be achieved.

EP 0 408 429 A1 and EP 0 408 420 A1 describe A-B-A block copolymers which, however, were synthesized by living anionic polymerization. Because of the absence of an acrylic acid fraction, however, these polymers are unsuited to use as pressure sensitive adhesives, since the internal cohesion of the middle block is too low. Additionally, because of the anionic polymerization, it is not possible to use readily deprotonated comonomers such as hydroxyl-functionalized or ethoxy-functionalized acrylates or methacrylates, for example.

In U.S. Pat. No. 6,069,205 A, diblock and triblock copolymers are prepared by an atom transfer polymerization and utilized for adhesives. This method is also unsuitable for preparing pressure sensitive adhesives, since it uses relatively high catalytic amounts of heavy metal compounds which would have to be removed, in a cumbersome operation, by extraction processes.

EP 1 008 640 A1 describes styrene block copolymers comprising an acrylate middle block composed, however, of the common C₂ to C₁₄ alkylacrylates. Because of the restriction of the comonomers this method can also not be used to produce repositionable pressure sensitive adhesives. Moreover, metal salts are used to prepare these polymers too (in analogy to U.S. Pat. No. 6,069,205 A), which would have to be removed, again a cumbersome operation, for pressure sensitive adhesive tape applications.

It is an object of the invention to provide improved pressure sensitive adhesives which do not have the disadvantages of the prior art, or only to a reduced extent, and which, therefore, can be coated even in the uncrosslinked state, possess consistent bond strength to a variety of substrates, can be processed as hotmelt adhesives, and exhibit good cohesion.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention accordingly provides a pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80°C. to 0°C. ,

at least one (A1) of the monomers of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



in which $\text{R}'=\text{H}$ or CH_3 and R'' is an aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms,

at least one further (A2) of the monomers of component A is an acrylated monomer of the general formula



in which $\text{R}'''=\text{H}$ or CH_3 and R''' is an oligomeric or polymeric glycol with at least two glycol units,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20°C. to 175°C. , and

the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

Accordingly, the block copolymers of the inventive pressure sensitive adhesive comprise at least the unit P(B)-P(A)-P(B) composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) enclosing the middle polymer block P(A), and/or the structural unit which is inverse to this, i.e., at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) enclosing the middle polymer block P(B), subject to the above-described proviso for the polymer blocks P(A) and P(B).

The block copolymers for the pressure sensitive adhesive of the invention can be prepared and used to advantage in a very wide variety of structures. Explicitly, reference may be made to linear or branched chains of the polymer blocks P(A) and P(B), corresponding for example to a general structure $[\text{P(A)-P(B)}]_n$, to star polymers of P(A) and P(B), corresponding for example to the general structures $[\text{P(A)-P(B)}]_m \text{X}$ or $[\text{P(B)-P(A)}]_m \text{X}$ or $[\text{P(A)-P(B)}]_m \text{X}[\text{P(A)-P(B)}]_p$, or to the general structures $[\text{P(A)-P(B)}]_m \text{XL}_p$ or $[\text{P(B)-P(A)}]_m \text{XL}_p$, in which L here can denote different radicals. The enumeration of these structures is intended only by way of example, without representing any limitation. The structures also embrace all of the "asymmetric" structures in which all of the polymer blocks P(A) and P(B) meet per se the definitions mentioned above, but in which the indices n, m, p and q imply only the multiple occurrence of the individual units but not their chemical or structural identity. L can with preference be radicals which, for example, represent poly(meth)acrylates but which do not inherently have a block structure. Also included here are homopolymers of the components A or B.

In one further development of the inventive pressure sensitive adhesive, at least one vinyl compound containing functional groups is used as a further monomer A3 for component A.

It is particularly advantageous if component A for synthesizing the polymer blocks P(A) has the following composition:

- from 25 to 97% by weight acrylic acid and/or methacrylic acid derivatives corresponding to monomer A1,
- from 3 to 50% by weight oligomeric or polymeric glycol corresponding to monomer A2,

from 0 to 25% by weight vinyl compounds corresponding to monomer A3.

In a very advantageous procedure, the monomers chosen for component A are acrylic and/or vinyl monomers which lower the glass transition temperature of the block P(A)—alone or in combination with further monomers for component A—to below 0°C.

As monomers A1 it is preferred to use one or more compounds described by the general formula (I) in which $\text{R}'=\text{H}$ or CH_3 and the radical R'' is chosen from the group consisting of aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radicals having from 4 to 14, preferably from 4 to 9, carbon atoms.

Preferred examples of monomers A1 are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate and their branched isomers, such as 2-ethylhexyl acrylate, for example. Furthermore, the methacrylates corresponding to the abovementioned acrylates are among preferred examples of the monomers A1. Compounds which lend themselves outstandingly to use as monomers A1 are, additionally, isobutyl acrylate, isooctyl acrylate, and isobornyl acrylate.

As monomers A2 it is very preferable to use acrylated and/or methacrylated polyethylene and/or polypropylene glycols and/or derivatives thereof. These monomers contain at least two glycol units. Preference is given to using polyethylene glycol acrylate, polyethylene glycol methacrylate, polypropylene glycol acrylate and/or polypropylene glycol methacrylate. Commercially available examples that may be mentioned here, which are very preferred, are the products having the following trade names: Bisomer PPA 6TM, Bisomer PPA 5TM, Bisomer PEA 6TM (all BP Chemicals AG), for specifications see the following table.

Trade name	Specification
Bisomer PPA 6	polypropylene glycol (6 mol) acrylate
Bisomer PPA 5	polypropylene glycol (5 mol) acrylate
Bisomer PEA 6	polyethylene glycol (6 mol) acrylate

As monomers A3 for synthesizing the blocks P(A) it is preferred likewise to use those monomers which lower the glass transition temperature of the block P(A)—including in combination with the monomers A2 and/or A3—to below 0°C. Vinyl compounds in the above sense are all monomers containing a vinylogous double bond capable of polymerization, especially those in which this double bond is activated for polymerization by functional groups. In this sense it is also possible to classify (meth)acrylates within the group of the vinyl monomers.

In one very advantageous embodiment of the invention, at least one of the monomers of component A, especially at least one of the monomers A3, is chosen such that it contains one or more functional groups which can be used for a crosslinking reaction of the block copolymers, especially for a thermal or radiation-chemical crosslinking, and, very particularly, for a crosslinking which is induced and/or assisted by UV radiation or by irradiation with electron beams.

With particular advantage, these can be (meth)acrylic derivatives containing unsaturated alkyl radicals in the radical R^V , of the general formula



in which $\text{R}^V=\text{H}$ or CH_3 . Preferred for R^V are alkyl radicals having from 3 to 14 carbon atoms which contain at least one C—C double bond. For acrylates modified with double

bonds, allyl acrylate and acrylated cinnamates are particularly advantageous.

In one advantageous variant of the pressure sensitive adhesive of the invention, it is also possible to use acrylic monomers of the general formula (III) in which the group —OR¹⁷ represents another functional group for crosslinking of the adhesive or comprises one or more further and/or different functional groups for crosslinking of the adhesive. Moreover, it is also possible, very advantageously, to use as monomers A3 vinyl compounds having further double bonds which do not react during the (radical) polymerization. Particularly preferred examples are isoprene and butadiene.

Preferred examples of monomers A3 further include vinyl acetate, acrylamides, photoinitiators functionalized with at least one double bond, tetrahydrofuryl acrylate, hydroxy-functionalized (meth)acrylates, carboxyl-functionalized (meth)acrylates, amine- or amide-functionalized (meth)acrylates, and also vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds containing aromatic ring systems and heterocyclic systems in α position, especially vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

As monomers A3 it is also possible to use, with advantage, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl ethacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, and glyceridyl methacrylate.

In another very advantageous embodiment of the inventive pressure sensitive adhesive, functional groups capable of crosslinking are introduced which are capable of a crosslinking reaction under the effect of thermal energy. Greatly preferred in this context are hydroxyl, carboxyl, epoxy, amide, isocyanato or amino groups.

Component B monomer compounds are preferably chosen such that the polymer blocks P(B) are capable of forming a two-phase domain structure with the polymer blocks P(A). Advantageous examples of compounds used as component B are vinylaromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, and isobornyl methacrylates. Particularly preferred examples for component B are methyl methacrylate and styrene.

It has been found particularly advantageous for the invention if the block copolymers have an average molecular weight M_n , (numerical average) of between 5 000 and 600 000 g/mol, in particular between 80 000 and 450 000 g/mol.

The fraction of the polymer blocks P(B) is preferably between 10 and 60% by weight, in particular between 15 and 40% by weight, of the overall block copolymers.

The invention additionally provides a process for preparing the inventive pressure sensitive adhesive, in which the block copolymer is prepared by a trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

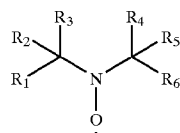
For preparing the block copolymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention, it is also possible in principle, however, to use any polymerization which proceeds in accordance with a controlled-growth radical mechanism, such as, for example, ATRP (atom-transfer radical polymerization) or nitroxide/TEMPO controlled polymerization or, more preferably, the RAFT process (rapid addition-fragmentation chain transfer).

The polymerization can be conducted in the presence of an organic solvent or in the presence of water, or in mixtures of organic solvents and/or water, or else without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. Depending on conversion and temperature, the polymerization time is between 6 and 72 hours.

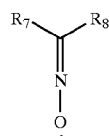
In the case of solution polymerization, the solvents used are preferably esters of saturated carboxylic acids (such as

ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit, aromatic solvents such as toluene or xylene, or mixtures of these solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. Polymerization initiators used are customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Initiator mixtures are also outstandingly suitable.

For the purpose of radical stabilization, nitroxides of type (IVa) or (IVb) are used:



(IVa)



(IVb)

in which R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, and R₈ independently of one another denote the following compounds or atoms:

- i) halides, such as chlorine, bromine or iodine
- ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having from 1 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated, and aromatic,
- iii) esters —COOR₉, alkoxides —OR₁₀ and/or phosphonates —PO(OR₁₁)₂, in which R₉, R₁₀ and R₁₁ are radicals from group ii).

The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to polymer chains of any kind and can therefore be used for constructing the block copolymers, as macroradicals or macroregulators.

As controlled regulators for the polymerization it is more preferred to use compounds of the following types:

2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxylimino-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-t-butyl-PROXYL, 3,4-di-t-butyl-PROXYL

2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

N-tert-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

N-tert-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide

N-tert-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide

di-t-butyl nitroxide

diphenyl nitroxide

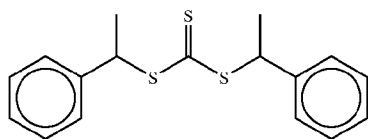
t-butyl t-amyl nitroxide.

As a further controlled polymerization method, use is made of atom transfer radical polymerization (ATRP), in

which preferably monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides are used as initiators and the halide(s) is (are) abstracted using complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag or Au [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1]. The various possibilities of ATRP are described further in the documents U.S. Pat. Nos. 5,945,491 A, 5,854,364 A, and 5,789,487 A.

The block copolymers of the invention can also be prepared by anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, or else aromatic hydrocarbons, for example. The living polymer is generally represented by the structure P(B)-M, in which M is a metal from Group I of the Periodic Table, such as lithium, sodium or potassium, for example. The molecular weight of the polymer is determined by the ratio of initiator to monomer. In order to construct the block structure, the monomers for block P(A) are added, after which the monomer(s) for block P(B) is (are) added in order to prepare the polymer block P(B)-P(A)-P(B). Alternatively, P(B)-P(A)-M can be coupled by a suitable difunctional compound. In this way, star block copolymers [P(B)-P(A)]_nX and also block copolymers P(A)-P(B)-P(A) are also obtainable. Examples of suitable polymerization initiators include n-propyllithium, n-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium and octyllithium, without wishing this enumeration to constitute any unnecessary restriction. Furthermore, it is also possible to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane. Coinitiators can also be used. Examples of suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds.

As a very preferred variant, the RAFT process (reversible addition-fragmentation chain transfer) is carried out. The process is described in detail in the documents WO 98/01478 A1 and WO 99/31144 A1. Suitable with particular advantage for preparing block copolymers are trithiocarbonates [Macromolecules 2000, 33, 243-245], in which case, in a first step, monomers for the end blocks B are polymerized and, in a second step, the middle block A is polymerized. Following the polymerization of the end blocks, the reaction can be terminated and reinitiated. It is also possible to carry out polymerization sequentially without interrupting the reaction. In one very advantageous variant, the trithiocarbonate (V) is used for the polymerization:



In the process for preparing the pressure sensitive adhesives of the invention, the solvent is removed under reduced pressure preferably in a concentrative extruder. This is done using, for example, single-screw or twin-screw extruders which distill off the solvent preferentially. Twin-screw extruders may be operated with advantage in corotating or counterrotating mode.

For its advantageous further development, up to 50% by weight, in particular from 20 to 40% by weight, of resins are added to the pressure sensitive adhesive of the invention. Examples of resins used include terpene resins, terpene-phenolic resins, C₅ and/or C₆ hydrocarbon resins, pinene resins, indene resins and/or rosins, alone or in combination with one another. In principle it is possible to use any resins which are compatible with the corresponding polyacrylate middle block P(A); in particular, mention may be made of all

aliphatic, aromatic and alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and natural resins.

In a preferred procedure it is further possible to add additives, particularly crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and/or fillers (for example, carbon black, TiO₂, solid or hollow beads of glass or other materials).

Suitable crosslinkers for chemical crosslinking that are compatible with the pressure sensitive adhesive include, preferably, metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines or polyfunctional alcohols. Furthermore, among others it is also possible to use polyfunctional acrylates with advantage as crosslinkers for a crosslinking induced or promoted by actinic radiation.

In the case of UV crosslinking of the pressure sensitive adhesive, UV photoinitiators are added to the block copolymers as substances which promote and/or initiate crosslinking. Useful photoinitiators whose use is very favorable include benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxyacetophenone, for example, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxy-propiophenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl)oxime, for example.

A further development which makes the inventive process particularly advantageous for the preparation of, for example, adhesive tapes is notable for the further processing of the (blended or unblended) pressure sensitive adhesive from the melt, in which case it is applied in particular to a backing.

Suitable backing materials in this context include those materials which are customary and familiar to the skilled worker, such as, for example, films (polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), webs, foams, wovens and scrimmed films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE).

Subsequent to preparation and further processing, advantageously, the pressure sensitive adhesive is crosslinked. Crosslinking takes place preferably by means of brief UV exposure within a wavelength range of about 200 to 400 nm using commercially customary high or medium pressure mercury lamps with an output of, for example, from 80 to 240 W/cm, by means of thermal energy within a temperature range between about 70 and 140° C., or by means of ionizing radiation, such as electron beam curing, for example.

For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the belt speed or, in the case of slow travel, to partially shade off the belt in order to reduce its heat exposure. The exposure time depends on the model and output of the radiation sources in question.

Accordingly, the invention finally provides for the use of a pressure sensitive adhesive as described above for an adhesive tape provided with the pressure sensitive adhesive, particularly for bonds to apolar surfaces, the acrylic adhesive being applied preferably from the melt as a one-side or both-sides film to a backing.

EXAMPLES

The purpose of the examples below is to illustrate the invention, without wishing to subject it to any unnecessary restriction.

Commercially available chemicals employed

Substance	Sold by	Chemical composition
Vazo 67 Regalite R91	DuPont Hercules	2,2'-azobis(2-ethylpropionitrile) fully hydrogenated hydrocarbon resin, $M_n = 500$ g/mol, polydispersity = 1.4 Softening range: 85–91° C.
Bisomer PPA 6 Bisomer PEA 6	BP Chemicals BP Chemicals	polypropylene glycol (6 mol) acrylate polyethylene glycol (6 mol) acrylate

Test Methods

Shear Strength (Test TA)

A strip of adhesive tape 13 mm wide was applied to a smooth, cleaned steel surface. The area of application measured 20 mm×13 mm (length×width). Subsequently, the following procedure was carried out:

At room temperature, a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape, and the time until the weight fell off was recorded.

The shear adhesion times recorded are each recorded in minutes and correspond to the average of three measurements.

180° Bond Strength Test (Test TB1 TB2)

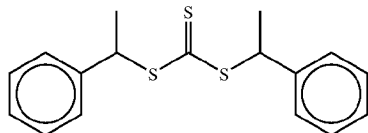
A strip 20 mm wide of an acrylic pressure sensitive adhesive applied to a polyester layer was applied in turn to steel (TB1) or PE (TB2) plates. The pressure sensitive adhesive strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately removed from the substrate at an angle of 180° and a speed of 300 mm/min. All of the measurements were conducted at room temperature under controlled-climate conditions. The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

Peel Increase (Test TC1, TC2)

A strip 20 mm wide of an acrylic pressure sensitive adhesive applied to a polyester layer was applied in turn to steel (TC1) or PE (TC2) plates. The pressure sensitive adhesive strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. After 72 hours of bonding, the adhesive tape was removed from the substrate at an angle of 180° and a speed of 300 mm/min. All of the measurements were conducted at room temperature under controlled-climate conditions. The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

Preparation of the Trithiocarbonate

As a regulator, the following trithiocarbonate (V) was prepared in accordance with *Macromolecules* 2000, 33, 243–245 and *Synth. Commun.* 1988,18, 1531–1536.



Polymerization Procedure

Trithiocarbonate-Functionalized Polystyrene (VI):

A 500 ml Schlenk vessel was charged with 400 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol) and degassed three times, after which the polymerization was carried out under argon. The reaction was initiated by

heating to 120° C., 0.2 g of Vazo67™ (DuPont) was added, and polymerization was carried out with stirring for 48 hours. To isolate the product, the batch was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 l of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed by GPC ($M_n=22\,400$, $M_{w/n}=1.51$).

Trithiocarbonate-Functionalized Polystyrene (VII)

A 750 ml Schlenk vessel was charged with 500 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol) and degassed three times, after which the polymerization was carried out under argon. It was initiated by heating to 120° C. and carried out with stirring for 48 hours. To isolate the product, the batch was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 l of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed by GPC ($M_n=29\,100$, $M_{w/n}=1.26$).

Example 1

A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VI), 400 g of 2-ethylhexyl acrylate, 76 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 70° C. with stirring. After 4 hours, dilution was carried out using 200 g of acetone/isopropanol (97:3), reinitiation took place after 5 hours with 0.12 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μ m thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 2

A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VI), 440 g of 2-ethylhexyl acrylate, 36 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 70° C. with stirring. After 4 hours, dilution was carried out using 200 g of acetone/isopropanol (97:3), reinitiation took place after 5 hours with 0.12 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μ m thick, at an application rate of 50 g/m² from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 3

A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VI), 360 g of 2-ethylhexyl acrylate, 116 g of Bisomer PPA 6™ (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 70° C. with stirring. After 4 hours, dilution was carried out using 200 g of acetone/isopropanol (97:3), reinitiation took place after 5 hours with 0.12 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated. For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying

11

cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m^2 from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 4

A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VII), 340 g of n-butyl acrylate, 4 g of acrylic acid, 40 g of Bisomer PPA 6TM (BP Chemicals) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring, reinitiation took place after 2 hours with 0.12 g of Vazo 67TM (DuPont), after 6 hours, dilution was carried out using 150 g of acetone/isopropanol (97:3), and after 24 hours the polymerization was terminated. For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m^2 from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 5

A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VII), 340 g of n-butyl acrylate, 4 g of acrylic acid, 40 g of Bisomer PPA 6TM (BP Chemicals) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring, reinitiation took place after 2 hours with 0.12 g of Vazo 67TM (DuPont), after 6 hours, dilution was carried out using 150 g of acetone/isopropanol (97:3), and after 24 hours the polymerization was terminated. For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum/drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m^2 from a slot die. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 6

The procedure of Example 5 was repeated. After coating, the pressure sensitive adhesive tape was irradiated with 10 kGy with an acceleration voltage of 200 kV using an EBC unit from Crosslinking. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

12

Example 7

A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (VII), 300 g of n-butyl acrylate, 4 g of acrylic acid, 80 g of Bisomer PPA 6TM (BP Chemicals) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring, reinitiation took place after 2 hours with 0.12 g of Vazo 67TM (DuPont), after 6 hours, dilution was carried out using 150 g of acetone/isopropanol (97:3), and after 24 hours the polymerization was terminated. For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was applied from solution to a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m^2 , and the swatch was dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Example 8

A reactor conventional for radical polymerizations was charged with 1.8 g of the trithiocarbonate (V), 440 g of 2-ethylhexyl acrylate, 36 g of Bisomer PPA 6TM (BP Chemicals), 4 g of acrylic acid and 250 g of acetone, the vessel was degassed three times, and then the polymerization was carried out under argon. For initiation, the reaction mixture was heated to 80° C., 0.2 g of Vazo 67TM (DuPont) was added and, after a reaction period of 4 hours, initiation was repeated with a further 0.2 g of Vazo 67TM (DuPont). The polymerization was terminated with stirring after 48 hours, and the polymer was cooled to room temperature. It was then freed from solvent in a vacuum drying cabinet, taken up in 200 g of toluene and 75 g of styrene, and then polymerization was initiated again in a conventional reactor. For this purpose the vessel was again degassed three times and filled with argon. For initiation it was heated to 115° C. and 0.1 g of Vazo 67TM (DuPont) was added. After a further 3 hours and 6 hours, reinitiation was carried out with in each case 0.1 g of Vazo 67TM (DuPont). After a reaction time of 48 hours, the polymerization was terminated by cooling to room temperature. The block copolymer formed was applied from solution to a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m^2 , and the swatch was dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1, TB2, TC1, and TC2.

Results

The table below lists the technological properties of these Examples 1 to 8

TABLE 1

Example	SAT RT/TA [min]	BS/TB1 [N/cm]	BS/TB2 [N/cm]	BS/TC1 [N/cm]	BS/TC2 [N/cm]	Peel increase steel [%]	Peel increase PE [%]
1	+10 000	3.0	0.8	3.1	0.9	+3.3	+12.5
2	+10 000	3.8	0.9	4.2	1.1	+10.5	+22.2
3	+10 000	2.7	0.6	2.7	0.7	0	+16.7
4	+10 000	3.6	0.9	3.8	1.0	+5.6	+11.1
5	+10 000	3.5	0.8	3.7	1.0	+5.7	+25
6	+10 000	2.0	0.4	2.2	0.4	+10	0
7	+10 000	3.2	0.6	3.3	0.6	+3.1	0
8	3480	2.5	0.5	2.9	0.6	+16	+20

SAT: shear adhesion times in min

BS: bond strength in N/cm

B1: immediate to steel

B2: immediate to polyethylene

C1: after 72 h, to steel

C2: after 72 h, to polyethylene

Peel increase: percentage increase after 72 h, based on the "immediate" figure

Examples 1 to 3 represent polystyrene block copolymers which were coated from the melt and contain different fractions of Bisomer PPA 6™ as comonomer. As a result of the ethoxylated side chains, all of the adhesives exhibit low peel increase both on steel and on polyethylene. Additionally, as a result of the composition according to the invention, the adhesives have a high shear strength. Examples 4 to 7 are polystyrene block copolymers having a relatively high average molecular weight (numerical average) and likewise contain different fractions of Bisomer PPA 6™ or PEA 6™. Example 6 was additionally crosslinked with 10 kGy of EB, with the result that the bond strength level falls further but the peel increase is not worsened. Example 7 demonstrates that solution-applied block copolymers also have low peel increase as a result of the composition according to the invention. Example 8 is an inverse block copolymer of type P(A)-P(B)-P(A), which likewise exhibits low peel increase.

We claim:

1. A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, comprising alternating blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a copolymer block obtained from a component A which is comprised of at least two monomers A1, A2, the polymer block P(A) having a softening temperature of from -80° C. to 0° C.,

at least one of the monomers A1 of component A is an acrylic or methacrylic acid derivative of the general formula



in which $\text{R}^I=\text{H}$ or CH_3 and R^{II} is an aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radical having from 1 to 20 carbon atoms,

at least one of the monomers A2 of component A is an acrylated monomer of the general formula



in which $\text{R}^{III}=\text{H}$ or CH_3 and R^{IV} is an oligomeric or polymeric glycol with at least two glycol units,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtained from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from 20° C. to 175° C., and the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

2. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein component A further comprises at least one vinyl compound A3 containing functional groups.

3. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 2, wherein

component A has the following composition:

from 25 to 97% by weight acrylic acid derivative, methacrylic acid derivative, or both, as monomer A1, from 3 to 50% by weight oligomeric or polymeric glycol as monomer A2, up to 25% by weight vinyl compounds as monomer A3.

4. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

for the monomer A1 the radical R^{II} chosen is an aliphatic linear, branched or cyclic, substituted or unsubstituted, saturated or unsaturated alkyl radical having from 4 to 14 carbon atoms.

5. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

monomer A2 is selected from the group consisting of, polyethylene glycol acrylates, polyethylene glycol methacrylates, polypropylene glycol acrylates and polypropylene glycol methacrylates.

6. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

at least one of the monomers of component A contains one or more functional groups capable of crosslinking the block copolymers.

7. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

at least one of the monomers of component A is an acrylic derivative having at least one double bond which does not react during a free radical polymerization.

8. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

the polymer blocks P(B) are capable of forming a two-phase domain structure with the copolymer blocks P(A).

9. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein

the block copolymers have a number average molecular weight of between 5,000 and 600,000 g/mol.

10. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein the polymer blocks P(B) are between 10 and 60% by weight of the block copolymer.

11. The pressure sensitive adhesive as claimed in claim 1, wherein said adhesive comprises up to 50% by weight of further components selected from the group consisting of resins, crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and fillers.

12. An adhesive tape comprising the pressure sensitive adhesive of claim 1 on one or both-sides of the tape.

13. A process for preparing the pressure sensitive adhesive of claim 1, which comprises preparing the block copolymer by means of a trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

14. The pressure sensitive adhesive of claim 6 wherein crosslinking is a thermal or radiation-chemical crosslinking.

15. The pressure sensitive adhesive of claim 14, wherein said crosslinking is induced, assisted or both by ultraviolet radiation or electron beam radiation.

16. The pressure sensitive adhesive of claim 10 wherein said polymer blocks P(B) are between 15 and 40% by weight of said block copolymer.

17. The pressure sensitive adhesive of claim 11, wherein said further components comprise from 20–40% by weight of said adhesive.

* * * * *